

15.12.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

RECD 13 JAN 2005

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年11月21日

出願番号  
Application Number: 特願2003-391661  
[ST. 10/C]: [JP2003-391661]

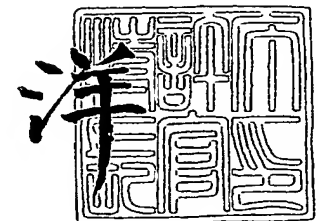
出願人  
Applicant(s): TDK株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3098323

【書類名】 特許願  
【整理番号】 99P06099  
【提出日】 平成15年11月21日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01G 4/12  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内  
    【氏名】 中野 幸恵  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内  
    【氏名】 田口 安隆  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内  
    【氏名】 野村 武史  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003067  
    【氏名又は名称】 T D K株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100117226  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 吉村 俊一  
    【電話番号】 03-3947-4103  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 176752  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

誘電体層と内部電極層とが交互に積層された積層誘電体素子本体と、当該内部電極層を当該積層誘電体素子本体の両端部で交互に接続する一対の外部電極とを有する積層型セラミックコンデンサにおいて、

前記積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面の残留応力であって当該電界方向の残留応力が引張応力であり、当該引張応力がX線回折測定により算出される応力値で50MPa以上であることを特徴とする積層型セラミックコンデンサ。

## 【請求項 2】

誘電体層と内部電極層とが交互に積層された積層誘電体素子本体と、当該内部電極層を当該積層誘電体素子本体の両端部で交互に接続する一対の外部電極とを有する積層型セラミックコンデンサにおいて、

前記積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面の残留応力であって前記両端部に延びる方向の残留応力が圧縮応力であり、当該圧縮応力がX線回折測定により算出される応力値で50MPa以上であることを特徴とする積層型セラミックコンデンサ。

## 【請求項 3】

誘電体層と内部電極層とが交互に積層された積層誘電体素子本体と、当該内部電極層を当該積層誘電体素子本体の両端部で交互に接続する一対の外部電極とを有する積層型セラミックコンデンサにおいて、

電界方向に直交する前記積層誘電体素子本体表面の残留応力であって前記両端部に延びる方向の残留応力が圧縮応力であり、当該圧縮応力がX線回折測定により算出される応力値で100MPa以上であることを特徴とする積層型セラミックコンデンサ。

## 【請求項 4】

誘電体層と内部電極層とが交互に積層された積層誘電体素子本体と、当該内部電極層を当該積層誘電体素子本体の両端部で交互に接続する一対の外部電極とを有する積層型セラミックコンデンサにおいて、

前記誘電体層の層数を $n$ とし、電界方向に直交する前記積層誘電体素子本体表面の残留応力であって前記両端部に延びる方向の残留応力を $LS$ とし、 $B$ を比例定数としたとき、 $LS(X線回折測定により算出される応力値) = -Ln(n) \times B$ 、 $10 \leq B \leq 300$ 、の関係を満たすことを特徴とする積層型セラミックコンデンサ（式中、 $Ln$ は自然対数を表す。）。

## 【請求項 5】

前記内部電極層がニッケル又はニッケル合金からなり、当該内部電極層を形成する原料粉の平均粒径が $0.5\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の積層型セラミックコンデンサ。

## 【請求項 6】

前記内部電極層間の誘電体層の厚さが $5\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の積層型セラミックコンデンサ。

## 【請求項 7】

前記誘電体層が、主成分としてチタン酸バリウムを含有することを特徴する請求項1～6のいずれか1項に記載の積層型セラミックコンデンサ。

## 【請求項 8】

前記誘電体層に含まれる焼結助剤成分が、 $SiO_2$ を主成分とし、 $MO$ （ただし、 $M$ は、 $Ba$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 及び $Mg$ から選ばれる少なくとも1種の元素）、 $LiO_2$ 及び $B_2O_3$ の少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の積層型セラミックコンデンサ。

## 【請求項 9】

前記誘電体層に含まれるその他の副成分が、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 及び $Cr_2O_3$ から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、 $R_1$ の酸化物（ただし、 $R_1$ は $Sc$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ 、 $Lu$ 、 $Y$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Tb$ 、 $Gd$ 及び $Eu$ から選択される

少なくとも一種)を含む第2副成分とを含むことを特徴とする請求項7又は8に記載の積層型セラミックコンデンサ。

【請求項10】

前記誘電体層に含まれる前記副成分の他に、第3副成分として、 $V_2O_5$ 、 $MoO_3$ 及び $WO_3$ から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項9に記載の積層型セラミックコンデンサ。

【請求項11】

前記誘電体に含まれる前記副成分の他に、第4副成分として $MnO$ 及び $Cr_2O_3$ から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項10に記載の積層型セラミックコンデンサ。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】積層型セラミックコンデンサ

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、積層型セラミックコンデンサに関し、さらに詳しくは、誘電体層が薄い小型の積層型セラミックコンデンサであって、誘電率が高く、取得静電容量が大きい積層型セラミックコンデンサに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

積層型セラミックコンデンサは、小型、大容量、高信頼性の電子部品として広く利用されており、電子機器中に多数使用されている。近年の電子機器の小型化・高性能化に伴い、積層型セラミックコンデンサにおいても、小型化、大容量化、低価格化及び高信頼性化の要求がますます厳しくなっている。

## 【0003】

積層型セラミックコンデンサは、誘電体層と内部電極層とを交互に積層した積層誘電体素子本体に端子電極を形成したものである。このような積層誘電体素子本体は、内部電極層と誘電体層とが一体化して同時焼成されるので、内部電極層の構成材料は、誘電体層と同時焼成しても反応しないものである必要がある。そのため、従来は、内部電極層に白金(Pt)又はパラジウム(Pd)などの貴金属を用いていた。しかし、これらの貴金属は高価であり、大容量化に伴い積層セラミックコンデンサ中の内部電極の割合が増加するに従い、コスト的にあわないという問題が生じた。

## 【0004】

そこで、内部電極層に安価な卑金属としてニッケルを用いると共に、ニッケルが酸化しない還元雰囲気中において焼成可能な誘電体やその製造方法が開発された結果、大幅なコストダウンが実現されている。

## 【0005】

ところで、電子機器の小型、高機能化に伴い、電子部品である積層セラミックコンデンサに対しても小型化が要求されているが、積層型セラミックコンデンサを小型化すると有効面積が減少する。

## 【0006】

$$C = \epsilon_0 \times \epsilon_s \times n \times S / d$$

(この式中、Cは静電容量[F]、nは有効誘電体層数、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\epsilon_s$ は比誘電率、Sは有効面積[m<sup>2</sup>]、dは誘電体層厚み[m]を表している。)

## 【0007】

積層セラミックコンデンサを小型化しても同じ容量を得るためには、誘電体層の薄層化、多層化が必須条件となることが上式より得られる。しかしながら、誘電体層を薄くし且つ層数を多くすると、構造欠陥が発生し易いという問題がある。この問題は、誘電体層の積層数が多くなるほど顕著に現れ、小型化及び大容量化の要求により、誘電体層の薄層化及び多層化が進んで積層数が増加している近年においては特に深刻であった。

## 【0008】

こうした問題に対しては、従来より、多方面からの検討が行われている。例えば、下記特許文献1では、圧縮残留応力を50MPa以下にして機械的強度の向上を図っている。また、下記特許文献2では、積層型セラミックコンデンサを構成する内部電極層中の含有成分を調整することにより、積層方向の膨張率や幅方向の膨張率を所定の範囲にすることができ、クラック発生の問題を解決し、不良率を低減することが図られている。

【特許文献1】特開平8-236386号公報

【特許文献2】再表01-033588号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明は、積層型セラミックコンデンサを小型化する際に行う誘電体層の薄層化と多層化に基づいて発生する問題についての検討中に得られた知見に基づいてなされたものであって、その目的は、誘電率が高く且つ取得静電容量の大きい信頼性の高い積層型セラミックコンデンサを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、誘電体層を薄くし且つ層数を多くした場合に多く発生する構造欠陥の問題に対し、積層型セラミックコンデンサの各種の物性との関係を詳細に検討している過程で、その積層型セラミックコンデンサに残存する応力の存在と、誘電率との間に密接な関係があることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、積層型セラミックコンデンサがある値以上の残留応力を有する場合に、その積層型セラミックコンデンサの誘電率が高くなり、その結果、取得静電容量が大きくなることを見出した。

【0011】

本発明は上記知見に基づいてなされたものであって、その第1の観点は、誘電体層と内部電極層とが交互に積層された積層誘電体素子本体と、当該内部電極層を当該積層誘電体素子本体の両端部で交互に接続する一対の外部電極とを有する積層型セラミックコンデンサにおいて、前記積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面の残留応力であって当該電界方向の残留応力が引張応力であり、当該引張応力がX線回折測定により算出される応力値で50MPa以上であることに特徴を有する。

【0012】

この発明によれば、積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面がその電界方向に50MPa以上の引張応力を有するので、そうした積層型セラミックコンデンサは、結果として高い誘電率を有し、大きな取得静電容量を有している。なお、一般に応力は引張応力をプラス(+)、圧縮応力をマイナス(-)で表す。

【0013】

本発明の第2の観点は、誘電体層と内部電極層とが交互に積層された積層誘電体素子本体と、当該内部電極層を当該積層誘電体素子本体の両端部で交互に接続する一対の外部電極とを有する積層型セラミックコンデンサにおいて、前記積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面の残留応力であって前記両端部に延びる方向の残留応力が圧縮応力であり、当該圧縮応力がX線回折測定により算出される応力値で50MPa以上であることを特徴とする。

【0014】

この発明によれば、積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面がその両端部に延びる方向に50MPa以上の圧縮応力を有するので、そうした積層型セラミックコンデンサは、結果として高い誘電率を有し、大きな取得静電容量を有している。

【0015】

本発明の第3の観点は、誘電体層と内部電極層とが交互に積層された積層誘電体素子本体と、当該内部電極層を当該積層誘電体素子本体の両端部で交互に接続する一対の外部電極とを有する積層型セラミックコンデンサにおいて、電界方向に直交する前記積層誘電体素子本体表面の残留応力であって前記両端部に延びる方向の残留応力が圧縮応力であり、当該圧縮応力がX線回折測定により算出される応力値で100MPa以上であることに特徴を有する。

【0016】

この発明によれば、電界方向に直交する積層誘電体素子本体表面が前記両端部に延びる方向に100MPa以上の圧縮応力を有するので、そうした積層型セラミックコンデンサは、結果として高い誘電率を有し、大きな取得静電容量を有している。

【0017】

また、本発明の第4の観点は、誘電体層と内部電極層とが交互に積層された積層誘電体素子本体と、当該内部電極層を当該積層誘電体素子本体の両端部で交互に接続する一対の外部電極とを有する積層型セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体層の層数をnとし

、電界方向に直交する前記積層誘電体素子本体表面の残留応力であって前記両端部に延びる方向の残留応力を  $LS$  とし、 $B$  を比例定数としたとき、 $LS$  ( $X$  線回折測定により算出される応力値)  $= -Ln(n) \times B$ 、 $10 \leq B \leq 300$ 、の関係を満たすことを特徴とする (式中、 $Ln$  は自然対数を表す。)。なお、 $LS = -Ln(n) \times B$ 、 $50 \leq B \leq 200$ 、の関係であることがより好ましい。

#### 【0018】

この発明によれば、上述した誘電体層の層数  $n$  と残留応力  $LS$  と比例定数  $B$  とが、 $LS = -Ln(n) \times B$ 、 $10 \leq B \leq 300$ 、の関係を満たすので、そうした積層型セラミックコンデンサは、結果として高い誘電率を有し、大きな取得静電容量を有している。

#### 【0019】

本発明の積層型セラミックコンデンサは、上記第1～第4の観点において、前記内部電極層がニッケル又はニッケル合金からなり、当該内部電極層を形成する原料粉の平均粒径が  $0.5 \mu m$  以下であることが好ましい。この原料粉の平均粒径については、より好ましくは  $0.3 \mu m$  以下、さらに好ましくは  $0.15 \mu m$  以下である。

#### 【0020】

この発明によれば、ニッケル又はニッケル合金からなる内部電極層を形成する原料粉の平均粒径が  $0.5 \mu m$  以下なので、内部電極層を形成する際の焼結温度が低くなり、誘電体層との焼結温度の差を大きくすることができると共に、収縮率の差も大きくすることができる。その結果、上記第1～第4の観点の積層型セラミックコンデンサに大きな残留応力を付与でき、結果として高い誘電率を有すると共に大きな取得静電容量を有する積層型セラミックコンデンサとすることができる。

#### 【0021】

本発明の積層セラミックコンデンサは、前記内部電極層間の誘電体層の厚さが  $5 \mu m$  以下であることが好ましい。なお、より好ましくは  $2 \mu m$  以下である。誘電体層の厚さが薄く、且つ内部電極層の厚さとの差が小さいことにより、誘電体と内部電極 (ニッケル又はニッケル合金) の焼結挙動の差の効果がより強くなるために、残留応力が大きくなり、結果として高誘電率を得ることができる。

#### 【0022】

本発明の積層型セラミックコンデンサは、上記第1～第4の観点において、(1) 前記誘電体層が主成分としてチタン酸バリウムを含有すること、(2) 前記誘電体層に含まれる焼結助剤成分が、 $SiO_2$  を主成分とし、 $MO$  (ただし、 $M$  は、 $Ba$ 、 $Ca$ 、 $Sr$  及び  $Mg$  から選ばれる少なくとも1種の元素)、 $LiO_2$  及び  $B_2O_3$  の少なくとも一種を含むこと、(3) 前記誘電体層に含まれるその他の副成分が、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$  及び  $Cr_2O_3$  から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、 $R_1$  の酸化物 (ただし、 $R_1$  は  $Sc$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ 、 $Lu$ 、 $Y$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Tb$ 、 $Gd$  及び  $Eu$  から選択される少なくとも一種) を含む第2副成分とを含むこと、(4) 前記誘電体層に含まれる前記副成分の他に、第3副成分として、 $V_2O_5$ 、 $MoO_3$  及び  $WO_3$  から選択される少なくとも一種を含むこと、が好ましい。また、(5) さらに第4副成分として、 $MnO$  及び  $Cr_2O_3$  から選択される少なくとも一種を含んでもよい。

#### 【0023】

本発明において、内部電極層を形成する原料粉の平均粒径を、主成分であるチタン酸バリウム原料の平均粒径よりも小さくした場合には、両者の焼結挙動の差が大きくなり、焼成後に大きな残留応力が残存することが予想できる。

#### 【発明の効果】

#### 【0024】

以上説明したように、本発明の積層型セラミックコンデンサは、積層型セラミックコンデンサの残留応力が大きくなると誘電率が大きくなるという関係を有するので、大きな残留応力をもつ積層型セラミックコンデンサは、大きな取得静電容量を持つことができ、より一層の小型化を達成できる。また、本発明によれば、誘電体層と内部電極層の焼結挙動の差を利用して、積層型セラミックコンデンサに大きな残留応力を付与でき、結果として

高い誘電率を有すると共に大きな取得静電容量を持たせることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明の積層型セラミックコンデンサについて、図面を参照しつつ説明する。なお、以下に説明する実施形態により本発明の範囲は制限されない。

【0026】

(積層型セラミックコンデンサ)

図1は本発明の積層型セラミックコンデンサの基本構造を示す断面図である。

【0027】

本発明の積層型セラミックコンデンサは、図1に示すように、誘電体層2とニッケル内部電極層3とが交互に積層された積層誘電体素子本体10を有している。積層誘電体素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一対の外部電極4が形成されている。積層誘電体素子本体10の形状は、通常、直方体状であるが特に制限されない。また、その寸法も特に制限はないが、通常、長辺: 0.4~5.6mm×短辺: 0.2~5.0mm×高さ: 0.2~1.9mm程度である。

【0028】

<誘電体層>

誘電体層2は、チタン酸バリウムを主成分として含有し、さらに、焼結助剤成分とその他の副成分を含んでいる。焼結助剤成分としては、 $\text{SiO}_2$ を主成分とし、 $\text{MO}$ （ただし、 $\text{M}$ は、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 及び $\text{Mg}$ から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $\text{O}$ は酸素である。）、 $\text{LiO}_2$ 及び $\text{B}_2\text{O}_3$ の少なくとも一種を含むものが挙げられる。また、誘電体層に含まれるその他の副成分としては、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 及び $\text{Cr}_2\text{O}_3$ から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、 $\text{R}_1$ の酸化物（ただし、 $\text{R}_1$ は $\text{Sc}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Gd}$ 及び $\text{Eu}$ から選択される少なくとも一種）を含む第2副成分とを挙げることができる。また、誘電体層に含まれる第3副成分として、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 及び $\text{WO}_3$ から選択される少なくとも一種を挙げることができる。また、さらに第4副成分として、 $\text{MnO}$ 及び $\text{Cr}_2\text{O}_3$ から選択される少なくとも一種を含んでもよい。

【0029】

誘電体層に含まれる主成分以外の副成分である焼結助剤成分とその他の副成分の含有量としては、チタン酸バリウムを $\text{BaTiO}_3$ に、酸化マグネシウムを $\text{MgO}$ に、酸化イットリウムを $\text{Y}_2\text{O}_3$ に、酸化バリウムを $\text{BaO}$ に、酸化カルシウムを $\text{CaO}$ に、酸化ケイ素を $\text{SiO}_2$ に、酸化マンガン $\text{MnO}$ に、酸化バナジウムを $\text{V}_2\text{O}_5$ に、酸化モリブデンを $\text{MoO}_3$ にそれぞれ換算したとき、 $\text{BaTiO}_3$  100モルに対する比率が、例えば、 $\text{MgO}$ : 0.1~3モル、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 0モル超5モル以下、 $\text{BaO}+\text{CaO}$ : 2~12モル、 $\text{SiO}_2$ : 2~12モル、 $\text{MnO}$ : 0モル超0.5モル以下、 $\text{V}_2\text{O}_5$ : 0~0.3モル、 $\text{MoO}_3$ : 0~0.3モル、 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{MoO}_3$ : 0モル超であることが好ましい。

【0030】

各酸化物の酸化状態は特に限定されず、各酸化物を構成する金属元素の比率が上記範囲内であればよい。なお、誘電体層2には、本発明の目的及び作用効果の範囲内で他の化合物が含まれていてもよい。

【0031】

上記各副成分である焼結助剤成分とその他の副成分の含有量の限定理由は下記のとおりである。

【0032】

(1)酸化マグネシウムの含有量が前記範囲未満であると、静電容量の温度範囲を満たさなくなる。酸化マグネシウムの含有量が前記範囲を超えると、焼結性が急激に悪化し、緻密化が不十分となってIR加速寿命が低下し、また、高い比誘電率が得られない。(2)酸化イットリウムは、IR加速寿命を向上させる効果を有し、直流バイアス特性も向上させ



る。酸化イットリウムの含有量が少ないと添加による効果が不十分となり、酸化イットリウムの含有量が前記範囲を超えると比誘電率が低下し、また、焼結性が低下して緻密化が不十分となる。(3)  $BaO + CaO$  の含有量が前記範囲未満であると、直流電界印加時の容量の経時変化が大きくなり、また、IR加速寿命が不十分となり、また、容量の温度特性を所望の範囲とすることができない。含有量が前記範囲を超えると、IR加速寿命が不十分となり、また、比誘電率の急激な低下が起こる。(4)  $SiO_2$  の含有量が前記範囲未満であると焼結性が低下して緻密化が不十分となり、前記範囲を超えると初期絶縁抵抗が低くなりすぎる。(5) 酸化マンガンは誘電体層を緻密化する作用とIR加速寿命を向上させる作用とをもつが、含有量が多すぎると直流電界印加時の容量の経時変化を小さくすることが困難となる。(6) 酸化バナジウム及び酸化モリブデンは、直流電界下での容量の経時変化を改善する。また、酸化バナジウムは絶縁破壊電圧を向上させ、酸化モリブデンはIRの加速寿命を向上させる。 $V_2O_5$  及び  $MoO_3$  の少なくとも一方が多すぎると、初期IRの極端な低下を招く。(7) また、誘電体層中には、酸化アルミニウムが含有されていてもよい。酸化アルミニウムは比較的低温での焼結を可能にする作用をもつ。 $Al_2O_3$  に換算したときの酸化アルミニウムの含有量は、誘電体層の1重量%以下とすることが好ましい。酸化アルミニウムの含有量が多すぎると比誘電率が著しく低下してしまい、同時にIR加速寿命も短くなってしまう。

#### 【0033】

誘電体層の平均結晶粒径は、 $0.6\mu m$ 以下、好ましくは $0.45\mu m$ 以下、より好ましくは $0.25\mu m$ 以下である。平均結晶粒径が $0.6\mu m$ 以下であると、容量の経時変化が小さく、IR加速寿命が向上する。特に、平均結晶粒径が $0.45\mu m$ 以下に小さくなると結晶の異方性が小さくなるため、さらに容量の経時変化が小さくなる。また、平均結晶粒径が $0.25\mu m$ 以下に小さくなると、IR加速寿命もさらに向上する。結晶粒径の下限は特にないが、平均結晶粒径を小さくするためにはこれに対応して著しく小さい誘電体原料粉末を使う必要があり、ペースト化が難しくなる。このため、通常、誘電体層の平均結晶粒径は $0.05\mu m$ 以上にすることが好ましい。なお、平均結晶粒径は、誘電体層を研磨し、研磨面を化学エッチングや熱エッチングした後、プラニメトリック法を利用して走査型電子顕微鏡像より算出する。

#### 【0034】

誘電体層の一層あたりの厚さは特に限定されないが、本発明の適用により、誘電体層の厚さを $5\mu m$ 以下、さらには $2\mu m$ 以下とした場合であっても高誘電率が得られる。なお、印刷法により製造する場合には、厚さの下限は通常 $0.5\mu m$ 程度となる。誘電体層の積層数は、通常2～1500程度であるが、本発明では50以上、より好ましくは100以上で効果が認められる。

#### 【0035】

##### <内部電極層>

内部電極層3は、各端面が積層誘電体素子本体10の対向する2つの端面の表面に交互に露出するように積層されている。なお、後述する外部電極4は、積層誘電体素子本体10の両端面にそれぞれ形成され、交互に配置されたニッケル内部電極層3の露出端面に接続して、積層型セラミックコンデンサを構成している。

#### 【0036】

内部電極層3を構成する導電材は特に限定されないが、誘電体層2の構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、ニッケル又はニッケル合金が好ましい。なお、ニッケル又はニッケル合金からなる導電材中には、誘電体材料の主成分やその誘電体材料と同組成の材料（同組成材料）が30重量%以下添加されていてもよい。この時、誘電体材料の主成分や同組成材料の平均粒径は、Ni原料粉の平均粒径より小さい方が好ましい。また、P等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、 $0.2\sim 2.5\mu m$ 、特に $0.4\sim 1.5\mu m$ 程度であることが好ましい。

#### 【0037】

内部電極層 3 は、構成材料の原料粉を焼結することにより形成される。本発明においては、内部電極層と誘電体層との焼結挙動の差が大きくなり、焼成後に大きな残留応力が残存することが予想できる。内部電極層 3 を形成するための原料粉としては、平均粒径が  $0.5\ \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.25\ \mu\text{m}$  以下のニッケル又はニッケル合金の粉体を用いることが好ましい。

#### 【0038】

ニッケル又はニッケル合金の原料粉の平均粒径を  $0.5\ \mu\text{m}$  以下とすることにより、内部電極層 3 を形成する際の焼結温度が低くなり、誘電体層 2 と内部電極層 3 との収縮挙動や収縮率の差を大きくすることができる。このときの焼結温度の差は、 $200\sim 800^\circ\text{C}$  程度であることが好ましい。こうした平均粒径の原料粉を用いて焼結することにより、積層型セラミックコンデンサに大きな残留応力を付与でき、結果として高い誘電率を有すると共に大きな取得静電容量を有する積層型セラミックコンデンサとすることができる。なお、原料粉の平均粒径は、走査型電子顕微鏡による観察から算出した。

#### 【0039】

##### <外部電極>

外部電極 4 は、積層誘電体素子本体 10 の内部で交互に配置されたニッケル内部電極層 3 と各々導通する電極であり、積層誘電体素子本体 10 の両端部に一対形成されている。外部電極 4 に含有される導電材は特に限定されないが、本発明では安価な Ni、Cu や、これらの合金を用いることができる。外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、 $10\sim 50\ \mu\text{m}$  程度であることが好ましい。

#### 【0040】

##### <残留応力>

本発明は、上述した構成を有すると共に、以下の 3 つの観点のいずれか 1 又は 2 以上を満たす積層型セラミックコンデンサである点に特徴がある。

#### 【0041】

第 1 の観点としては、積層誘電体素子本体内部における電界方向（図 1 中の矢印 A を参照。以下同じ。）に平行な面の残留応力であってその電界方向の残留応力が引張応力であり、その引張応力が X 線回折測定により算出される応力値で  $50\ \text{MPa}$  以上であること、

第 2 の観点としては、積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面の残留応力であって外部電極が設けられている両端部に延びる方向（図 1 中の矢印 B を参照。以下同じ。）の残留応力が圧縮応力であり、その圧縮応力が X 線回折測定により算出される応力値で  $50\ \text{MPa}$  以上であること、

第 3 の観点としては、電界方向に直交する積層誘電体素子本体表面の残留応力であって外部電極が設けられている両端部に延びる方向の残留応力が圧縮応力であり、その圧縮応力が X 線回折測定により算出される応力値で  $100\ \text{MPa}$  以上であること、

第 4 の観点としては、誘電体層の層数を  $n$  とし、電界方向に直交する積層誘電体素子本体表面の残留応力であって外部電極が設けられている両端部に延びる方向の残留応力を  $L$  とし、 $B$  を比例定数としたとき、 $L \times B$ （X 線回折測定により算出される応力値） $= -L \times n \times B$ 、 $10 \leq B \leq 300$ 、の関係を満たすこと（式中、 $L$  は自然対数を表す。）、である。

#### 【0042】

(1) 最初に、第 1 の観点に係る積層型セラミックコンデンサについて説明する。

#### 【0043】

この積層型セラミックコンデンサ 1 は、積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面の残留応力であってその電界方向の残留応力が引張応力であり、その引張応力が X 線回折測定により算出される応力値で  $50\ \text{MPa}$  以上となるものである。引張応力は積層型セラミックコンデンサを構成する積層誘電体素子本体 10 の大きさや積層数により変わるので、その範囲は一概に規定できないが、少なくとも電界方向に  $50\ \text{MPa}$  以上の引張応力を有する場合に、誘電率が高く、取得静電容量が大きくなる。引張応力が  $50\ \text{MPa}$  未満の場合には、誘電率が低く、所望の取得静電容量がとれないことがある。

## 【0044】

本発明において、積層誘電体素子本体内部における残留応力とは、積層型セラミックコンデンサの積層誘電体素子本体10を、中央部又は略中央部まで研磨したときの残留応力であり、電界方向に平行な面とは、電界方向と平行に研磨した場合に現れる面のことである。また、電界方向とは、誘電体層2を挟む内部電極層3、3の面に対する法線方向、すなわち誘電体層2と内部電極層3との積層方向のことである（図1中の矢印Aを参照）。したがって、積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面の残留応力であってその電界方向の残留応力とは、積層誘電体素子本体10の中央部又は略中央部まで電界方向と平行に研磨して現れた面で測定した電界方向の残留応力のことである。また、引張応力は、X線回折測定で算出される残留応力としては、プラスの応力として表される応力である。

## 【0045】

この態様の積層型セラミックコンデンサにおいて、上述した引張応力の上限はおよそ500MPaであることが好ましい。その引張応力がその上限値を超えると、構造欠陥が生じることがある。

## 【0046】

(2) 次に、第2の観点に係る積層型セラミックコンデンサについて説明する。

## 【0047】

この積層型セラミックコンデンサ1は、積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面の残留応力であって外部電極が設けられた両端部に延びる方向の残留応力が圧縮応力であり、その圧縮応力がX線回折測定により算出される応力値で50MPa以上となるものである。圧縮応力は積層型セラミックコンデンサを構成する積層誘電体素子本体10の厚さ、誘電体粒子の粒径、誘電体層の積層数及び内部電極によって変わるので、その範囲は一概に規定できないが、少なくとも端子間方向に50MPa以上の圧縮応力を有する場合に、誘電率が高く、取得静電容量が大きくなる。そうした圧縮応力は、好ましくは100MPa以上であり、より好ましくは200MPa以上である。圧縮応力が50MPa未満の場合には、誘電率が低く、所望の取得静電容量がとれないことがある。

## 【0048】

本発明において、積層誘電体素子本体内部における残留応力、及び、電界方向に平行な面とは、上述した通りである。ここで、両端部に延びる方向とは、積層誘電体素子本体の両端部で交互に接続する一対の外部電極4、4が対向する方向のことであり（図1中の矢印Bを参照）、本願においては端子間方向とも言う。したがって、積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面の残留応力であって端子間方向（積層誘電体素子本体において外部電極が設けられた両端部に延びる方向）の残留応力とは、積層誘電体素子本体10の中央部又は略中央部まで電界方向と平行に研磨して現れた面で測定した端子間方向の残留応力のことである。また、引張応力と圧縮応力は、X線回折測定で算出される残留応力としては、それぞれプラス応力、マイナス応力として表される応力である。

## 【0049】

この態様の積層型セラミックコンデンサにおいて、上述した引張応力の上限はおよそ600MPaであることが好ましい。その引張応力がその上限値を超えると、構造欠陥が生じることがある。

## 【0050】

(3) 次に、第3の観点に係る積層型セラミックコンデンサについて説明する。

## 【0051】

この積層型セラミックコンデンサ1は、電界方向に直交する積層誘電体素子本体表面の残留応力であって外部電極が設けられた両端部に延びる方向（端子間方向）の残留応力が圧縮応力であり、その圧縮応力がX線回折測定により算出される応力値で100MPa以上となるものである。この場合においても、圧縮応力は積層型セラミックコンデンサを構成する積層誘電体素子本体10の厚さ、誘電体粒子の粒径、誘電体層の積層数及び内部電極により変わるので、その範囲は一概に規定できないが、上記両端部に延びる方向に少な

くとも 100 MPa 以上の圧縮応力を有する場合に、誘電率が高く、取得静電容量が大きくなる。圧縮応力は 200 MPa 以上であることが好ましく、400 MPa 以上であることがより好ましい。圧縮応力が 100 MPa 未満の場合には、誘電率が低く、所望の取得静電容量がとれないことがある。

#### 【0052】

本発明において、積層誘電体素子本体表面のうち電界方向に直交する面とは、積層誘電体素子本体の電界方向を地軸と平行に置いた場合に平面視したときの上面又は下面（下面は、正確には底面視したときの面のことである。）のことである。したがって、電界方向に直交する積層誘電体素子本体表面の残留応力であって両端部に延びる方向の残留応力とは、積層誘電体素子本体の上面又は下面で測定した端子間方向の残留応力のことである。また、両端部に延びる方向とは、上述したように、積層誘電体素子本体の両端部で交互に接続する一对の外部電極が対向する方向（端子間方向）のことであり、通常は積層誘電体素子本体を平面視した面の長尺方向である。また、圧縮応力は、マイナスの応力として表される応力である。

#### 【0053】

なお、この態様の積層型セラミックコンデンサにおいて、上述した圧縮応力の上限はおよそ 1000 MPa であることが好ましい。その圧縮応力がその上限値を超えると、構造欠陥が生じることがある。

#### 【0054】

(4) 次に、第4の観点に係る積層型セラミックコンデンサについて説明する。

#### 【0055】

この積層型セラミックコンデンサ1は、誘電体層の層数を  $n$  とし、電界方向に直交する積層誘電体素子本体表面の残留応力であって外部電極が設けられた両端部に延びる方向の残留応力を  $LS$  とし、 $B$  を比例定数としたとき、 $LS$  ( $X$ 線回折測定により算出される応力値)  $= -Ln(n) \times B$ 、 $10 \leq B \leq 300$ 、の関係を満たすものである（式中、 $Ln$  は自然対数を表す。）。こうした関係において、 $50 \leq B \leq 200$ 、であることがより好ましい。

#### 【0056】

この関係は、誘電体層の層数が多くなるにしたがって、積層誘電体素子本体を平面視した面の圧縮応力が大きくなることを示している。

#### 【0057】

比例定数  $B$  は、積層型セラミックコンデンサを構成する積層誘電体素子本体の寸法要因に関わるものであり、例えば、(i) 積層誘電体素子本体の寸法が、長辺: 3.0 ~ 3.4 mm × 短辺: 1.0 ~ 1.8 mm × 高さ: 0.8 ~ 1.8 mm、程度の範囲を有する場合であって、 $50 \leq B \leq 200$  且つ積層数が 100 ~ 1000 程度の範囲を有するとき、残留応力  $LS$  は、200 MPa 以上、1500 MPa 以下の圧縮応力となる。また、(ii) 積層誘電体素子本体の寸法が、長辺: 1.8 ~ 2.2 mm × 短辺: 1.0 ~ 1.4 mm × 高さ: 0.8 ~ 1.4 mm、程度の範囲を有する場合であって、 $50 \leq B \leq 200$  且つ積層数が 50 ~ 500 程度の範囲を有するとき、残留応力  $LS$  は、200 MPa 以上、1200 MPa 以下の圧縮応力となる。また、(iii) 特に最近の小型化高容量化傾向により積層誘電体素子本体の寸法が、長辺: 0.8 ~ 1.2 mm × 短辺: 0.4 ~ 0.6 mm × 高さ: 0.4 ~ 0.7 mm、程度の範囲を有する場合であって、 $50 \leq B \leq 200$  且つ積層数が 50 ~ 300 程度の範囲を有するとき、残留応力  $LS$  は、100 MPa 以上、1000 MPa 以下の圧縮応力となる。

#### 【0058】

以上の第1から第4の観点に係る本発明の積層型セラミックコンデンサにおいては、積層誘電体素子本体が有する残留応力が大きくなるほど誘電率が高くなる。その結果、積層型セラミックコンデンサの小型化を行った場合であっても、その誘電体素子本体に上述した所定の残留応力をもたせることにより、その取得静電容量を大きくすることができる。

#### 【0059】

積層誘電体素子本体が残留応力を有することにより積層型セラミックコンデンサの誘電率が高くなる理由は、本願出願時点では必ずしも明らかではないが、残留応力により結晶が配向しているためであると考えられる。このことは、内部電極層が形成されていない場合、すなわち誘電体層のみからなる同形状の試料の場合に残留応力が発生せず、誘電率が低いこととも関連する。

#### 【0060】

なお、上述した特許文献1の特開平8-236386号公報においては、積層型セラミックコンデンサの残留応力を50MPa以下にすることが機械的強度向上の点で好ましいとしているが、本発明の積層型セラミックコンデンサにおいては、誘電体粒径が $0.6\mu\text{m}$ 以下であり、内部電極間の誘電体層の厚さが $5\mu\text{m}$ 以下であることから、機械的強度の問題はなく、従来のようなクラックの問題も発生しない。

#### 【0061】

##### <残留応力の測定>

本発明の積層型セラミックコンデンサの残留応力の測定方法としては、X線回折法を利用したX線残留応力測定方法が用いられる。X線残留応力測定方法は、材料に力が加わると、弾性限界以内で応力の大きさに比例して結晶の原子間距離が伸びたり縮んだりすることを利用したものであり、残留応力は、X線回折法で結晶面間隔 $d$ の変化を測定することにより算出される。

#### 【0062】

Braggの回折条件は、X線の波長 $\lambda$ と結晶面間隔 $d$ と回折角 $\theta$ とを用いて次式1のように示される。

#### 【0063】

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad \dots 1$$

#### 【0064】

歪み量 $\epsilon$ は、結晶面間隔の変化量 $\delta d$ とX線回折角の変化量 $\delta \theta$ とを用いて、次式2のように示される。

#### 【0065】

$$\epsilon = \delta d / d = -\cot \theta \cdot \delta \theta \quad \dots 2$$

#### 【0066】

この式からわかるように、X線回折角の変化量 $\delta \theta$ から歪み量 $\epsilon$ が計算でき、試料面法線と結晶面法線とのなす角 $\psi$ を変化させたときの $\sin 2\psi$ と $2\theta$ の関係より、残留応力 $\sigma$ は次式3のように示される。なお、 $E$ はヤング率であり、 $\nu$ はポアソン比である。

#### 【0067】

$$\begin{aligned} \sigma &= E / (1 + \nu) \cdot \delta \epsilon (\psi) / \delta \sin 2\psi \\ &= -E \cot \theta / 2 (1 + \nu) \cdot \delta 2\theta / \delta \sin 2\psi \quad \dots 3 \end{aligned}$$

#### 【0068】

具体的な測定としては、微小部X線応力測定装置を用いて積層誘電体素子本体の表面又は研磨面の中央部にX線を照射した。スポット径は $300\mu\text{m}$ とした。特性X線としてCr-K $\alpha$ 線を用いた。BaTiO<sub>3</sub>の $2\theta = 129.5^\circ$ 付近のピークを用いて試料面法線と格子面法線とのなす角度を変えて、そのときの回折角の変化から上式より応力を求めた。なお、積層セラミックコンデンサを研磨して積層誘電体素子本体10の残留応力を測定する場合には、研磨時に発生する研磨歪が問題になるが、本発明においては、 $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用いた仕上げ研磨を十分に行い、測定に供される積層誘電体素子本体に研磨歪みの影響がないことを確認している。

#### 【0069】

以上説明した本発明の積層セラミックコンデンサは、上述した残留応力を有することにより、誘電体層の平均結晶粒径が上述したような $0.6\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.45\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.25\mu\text{m}$ 以下の場合であっても、2500以上の誘電率を保持することができるという効果を有している。

#### 【0070】

## (積層型セラミックコンデンサの製造方法)

本発明の積層型セラミックコンデンサは、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を塗布して焼成することにより製造される。

## 【0071】

## &lt;誘電体層用ペースト&gt;

誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練して製造される。誘電体原料には、誘電体層の組成に応じた粉末が用いられる。

## 【0072】

誘電体原料の製造方法は特に限定されず、例えば、水熱合成法等により合成した  $\text{BaTiO}_3$  に、副成分原料を混合する方法を用いることができる。また、 $\text{BaCO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  と副成分原料との混合物を仮焼して固相反応させる乾式合成法を用いてもよく、水熱合成法を用いてもよい。また、共沈法、ゾル・ゲル法、アルカリ加水分解法、沈殿混合法などにより得た沈殿物と副成分原料との混合物を仮焼して合成してもよい。なお、副成分原料には、酸化物や、焼成により酸化物となる各種化合物、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等の少なくとも1種を用いることができる。

## 【0073】

誘電体原料の平均粒子径は、目的とする誘電体層の平均結晶粒径に応じて決定すればよいが、誘電体層の平均結晶粒径を  $0.6\ \mu\text{m}$  以下とする場合、誘電体原料には、通常、平均粒子径  $0.6\ \mu\text{m}$  以下の粉末を用いればよい。

## 【0074】

有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース、ブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法など、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン、アルコール等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

## 【0075】

## &lt;内部電極層用ペースト&gt;

内部電極層用ペーストは、上記した各種導電性金属や合金からなる導電材、又は焼成後に上記した導電材となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上記した有機ビヒクルとを混練して調製する。導電材の原料粉としては、平均粒径が  $0.5\ \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.25\ \mu\text{m}$  以下のニッケル又はニッケル合金の粉体が好ましく用いられる。こうした原料粉を用いて誘電体と同時焼成することにより、積層型セラミックコンデンサに大きな残留応力を付与できる。

## 【0076】

## &lt;外部電極用ペースト&gt;

外部電極用ペーストは、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。主成分としては  $\text{Cu}$  や  $\text{Ni}$  が主に用いられる。

## 【0077】

## &lt;有機ビヒクルの含有量&gt;

上記した各ペースト中の有機ビヒクルの含有量に特に制限はなく、通常の含有量、例えば、バインダは1~10重量%程度、溶剤は10~50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されていてもよい。特に内部電極中には、共材と称される誘電体と同組成の成分からなる添加物又は誘電体の主成分の添加物が添加されることが望ましい。この時、共材と称される添加物の添加量は30重量%以下が好ましく、また、共材と称される添加物の平均粒径は、 $\text{Ni}$  電極原料粉の平均粒径よりも小さいことが好ましい。

## 【0078】

## &lt;グリーンチップの作製&gt;

誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、このグリーンシート上に内部電



極層用ペーストを塗布したものを積層した後、所定形状に切断して、グリーンチップとする。

#### 【0079】

##### <脱バインダ処理工程>

焼成前に行なう脱バインダ処理の条件は通常のものであってよいが、内部電極層の導電材にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、保持温度：200～400℃の空气中又は200～800℃の還元雰囲気中で行うことが好ましい。

#### 【0080】

##### <焼成工程>

グリーンチップ焼成時の雰囲気は、内部電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定すればよいが、導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、焼成雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-8}$ ～ $10^{-12}$ 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると、内部電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまうことがある。また、酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

#### 【0081】

焼成時の保持温度は、1000～1350℃とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると緻密化が不十分であり、前記範囲を超えると、Niの球状化が進み、取得静電容量が低下する。

#### 【0082】

上記条件以外の各種条件は、昇温速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間がよく、温度保持時間：0.5～8時間、特に1～3時間がよく、冷却速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間がよく、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが好ましく、雰囲気ガスとしては、例えば、N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

#### 【0083】

##### <アニール工程>

還元性雰囲気中で焼成した場合、積層誘電体素子本体にはアニールを施すことが好ましい。アニールは、誘電体層を再酸化するための処理であり、これによりIR加速寿命を著しく長くすることができる。

#### 【0084】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-7}$ 気圧以上とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると誘電体層の再酸化が困難であり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化する傾向にある。

#### 【0085】

アニールの際の保持温度は、1200℃以下、特に900～1200℃とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると誘電体層の酸化が不十分となって寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。なお、アニール工程は昇温及び降温だけから構成してもよい。この場合、温度保持時間は零であり、保持温度は最高温度と同義である。

#### 【0086】

上記条件以外の各種条件は、温度保持時間：0～20時間、特に2～10時間がよく、冷却速度：50～500℃/時間、特に100～300℃/時間がよく、雰囲気用ガスには加湿したN<sub>2</sub>ガス等を用いることが好ましい。

#### 【0087】

なお、上記した脱バインダ処理、焼成及びアニールの各工程において、N<sub>2</sub>ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は5～75℃程度が好ましい。なお、脱バインダ処理工程、焼成工程及びアニール工程は、連続して行なっても、独立に行なってもよい。

#### 【0088】

## &lt;外部電極の形成&gt;

上記のようにして得られた積層誘電体素子本体に、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷ないし転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿した $N_2$ と $H_2$ との混合ガス中で $600\sim 800^\circ C$ にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、外部電極4表面に、めっき等により被覆層を形成する。

## 【0089】

このようにして製造された本発明の積層型セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

## 【実施例】

## 【0090】

以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

## 【0091】

## (実験1)

最初に、誘電体層用ペースト、内部電極層用ペースト及び外部電極用ペーストを調製した。

## 【0092】

誘電体層用ペースト；水熱合成法により製造した $Ba_{1.005}TiO_3$ に、 $(MgO)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ 、 $MnCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $V_2O_5$ を添加してボールミルにより16時間湿式混合し、最終組成として $Ba_{1.005}TiO_3$ に $MgO$ ：2モル%、 $MnO$ ：0.4モル%、 $Y_2O_3$ ：2モル%、 $V_2O_5$ ：0.01モル%、 $(Ba, Ca)SiO_3$ ：3モル%を含有する誘電体原料とした。次に、誘電体原料100重量部と、アクリル樹脂4.8重量部、塩化メチレン40重量部、トリクロロエタン20重量部、ミネラルスピリット6重量部及びアセトン4重量部とをボールミルで混合してペースト化し、誘電体層用ペーストを調製した。

## 【0093】

内部電極層用ペーストは、平均粒径 $0.4\mu m$ の $Ni$ 原料粉100重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース樹脂8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの）40重量部及びブチルカルビトール10重量部とを3本ロールにより混練し、ペースト化して調製した。なお、 $Ni$ 原料粉として、 $0.1\mu m$ 、 $0.2\mu m$ 、 $0.3\mu m$ 、 $0.4\mu m$ 、 $0.5\mu m$ 及び $0.6\mu m$ の各平均粒径のものをを用いた内部電極層用ペーストをそれぞれ調製し、残留応力に及ぼす $Ni$ 原料粉の影響についても検討した。

## 【0094】

外部電極用ペーストは、平均粒径 $2\mu m$ の $Cu$ 粒子100重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース樹脂8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの）35重量部及びブチルカルビトール7重量部とを混練し、ペースト化して調製した。

## 【0095】

次に、上記のように調製された誘電体層用ペースト及び内部電極層用ペーストを用い、図1に示される構成の積層型セラミックコンデンサを作製した。まず、誘電体層用ペーストを用いてPETフィルム上に厚さ $5\mu m$ のグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、PETフィルムからシートを剥離した。このようにして作製した複数枚のシートを積層した。なお、上下には電極を印刷しない誘電体のみのシートを積層した $200\mu m$ の保護層を設けた。これらを加圧接着してグリーン積層体を得た。有効誘電体層数は、10層、20層、50層、100層、200層とし、層数の異なる5種類のグリーン積層体を作製した。次いで、グリーン積層体を所定サイズに切断してグリーンチップとし、脱バインダ処理、焼成及びアニールを下記の条件にて連続的に行ない、積層誘電体素子本体を作製した。なお、下記の各条件の雰囲気ガスの加湿にはウェッターを用い、水温は $35^\circ C$ とした。

## 【0096】

脱バインダ処理条件；昇温速度： $15^\circ C$ /時間、保持温度： $280^\circ C$ 、温度保持時間：



8時間、雰囲気ガス：空气中

【0097】

焼成条件；昇温速度：200℃/時間、保持温度：1240℃、温度保持時間：2時間、冷却速度：200℃/時間、雰囲気ガス：加湿したN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガス、酸素分圧：10<sup>-9</sup>気圧

【0098】

アニール条件；保持温度：1100℃、温度保持時間：3時間、冷却速度：200℃/時間、雰囲気ガス：加湿したN<sub>2</sub>ガス、酸素分圧：10<sup>-5</sup>気圧

【0099】

得られた積層誘電体素子本体の端面をサンドブラストにて研磨した後、上記外部電極用ペーストを前記端面に転写し、加湿したN<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>雰囲気中で800℃にて10分間焼成して外部電極を形成し、誘電体層の層数が10層、20層、50層、100層、200層の5種類の積層型セラミックコンデンササンプルを得た。このようにして製造した各サンプルのサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、誘電体層の厚さは3μm、内部電極層の厚さは1.5μmであった。また、各サンプルの誘電体層の平均結晶粒径は、0.35μmであった。平均結晶粒径は、サンプル断面の走査型電子顕微鏡写真を用いて算出した。

【0100】

静電容量は、LCRメータを用い、1KHz、1Vrmsの条件下において測定した。

【0101】

＜残留応力の測定及びその結果＞

残留応力測定として、株式会社リガクのX線回折装置を用い、上述した式1～3に基づいて計算した。ヤング率として162800MPa、ポアソン比0.244、応力定数として-537.4を用いた。

【0102】

次に、上述した誘電体層の異なる5種類のサンプルについて、積層数と残留応力との関係について測定した。表1はその結果である。表1中の残留応力の方向表示について、「内部電界方向」とは、積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面の残留応力であってその電界方向における残留応力を表しており、「内部端子間方向」とは、積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面の残留応力であって外部電極が設けられた両端部に延びる方向（すなわち、両端部の外部電極端子間の方向）の残留応力が圧縮応力であり、「表面端子間方向」とは、電界方向に直交する積層誘電体素子本体表面の残留応力であって積層誘電体素子本体の両端部に延びる方向の残留応力を表している。なお、応力は、一般に圧縮応力をマイナス、引っ張り応力をプラスで表す。

【0103】

【表1】

電極層数	残 留 応 力 (MPa)			静電容量 [μF]
	表面端子間方向	内部電界方向	内部端子間方向	
200	-409.2	238.8	-161.7	3.53
100	-278.8	123.3	-92.7	1.62
50	-124.3	113.5	-45.8	0.76
20	-61.2	88.2	-20.4	0.31
10	-9.9	59.8	-19.0	0.14

【0104】

表1の結果からも明らかなように、内部電界方向は引張応力であったが、それ以外は圧縮応力を示した。また、それぞれの残留応力は、層数の増加に伴って大きくなった。また、同じ誘電体層（シート）を用いた積層型セラミックコンデンサで測定した静電容量は、その層数が多くなるほど大きな値を示した。なお、表1中、電極層数が20層のものと10層のものは比較例であり、そのいずれにおいても、表面端子間方向の残留応力と内部端

子間方向の残留応力が小さい値を示している。

【0105】

次に、平均粒径が異なるNi原料粉を含んだ内部電極層用ペーストで内部電極層を形成し、得られた積層型セラミックコンデンサについて、Ni原料粉の平均粒径と、残留応力及び静電容量との関係について測定した。表2はその結果である。

【0106】

【表2】

Ni粒径 ( $\mu\text{m}$ )	残 留 応 力 (MPa)			静電容量 [ $\mu\text{F}$ ]
	表面端子間方向	内部電界方向	内部端子間方向	
0.1	-330.9	172.9	-174.4	1.74
0.2	-301.5	155.8	-147.9	1.73
0.3	-294.1	141.6	-125.6	1.68
0.4	-278.8	123.3	-92.7	1.62
0.5	-252.2	105.2	-82.3	1.55
0.6	-195.5	87.6	-58.2	1.51

【0107】

表2の結果からも明らかなように、Ni原料粉の平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下なので、残留応力が大きくなり、静電容量の大きな積層型セラミックコンデンサを作製できた。

【図面の簡単な説明】

【0108】

【図1】本発明の積層型セラミックコンデンサの基本構造を示す断面図である。

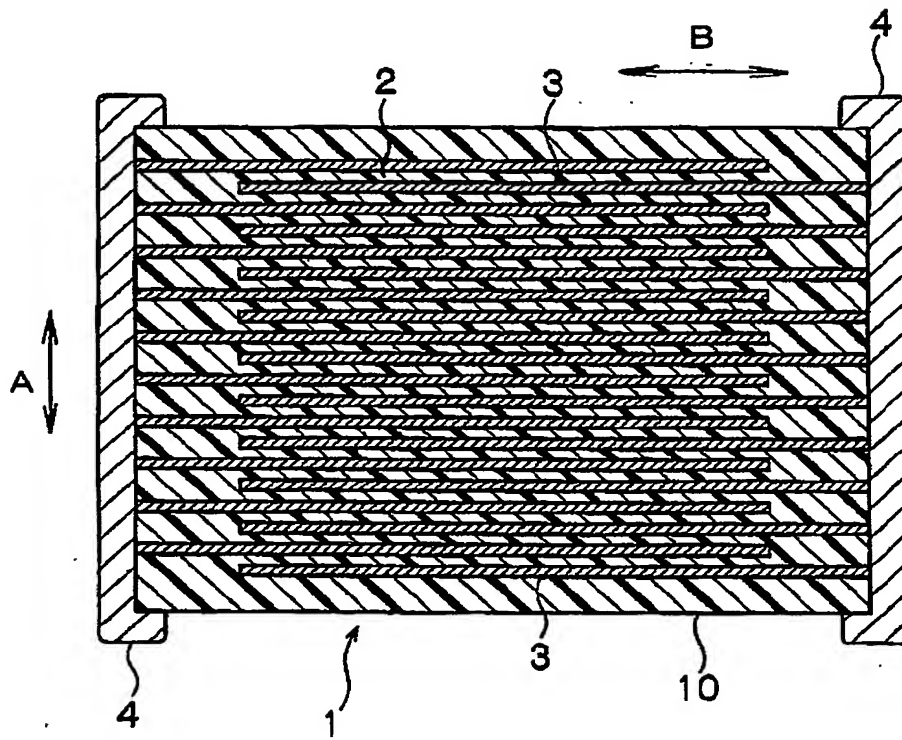
【符号の説明】

【0109】

- 1… 積層型セラミックコンデンサ
- 2… 誘電体層
- 3… 内部電極層
- 4… 外部電極
- 10… 積層誘電体素子本体
- A…電界方向
- B…両端部に延びる方向（端子間方向）

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 誘電率が高く且つ取得静電容量の大きい信頼性の高い積層型セラミックコンデンサを提供する。

【解決手段】 誘電体層と内部電極層とが交互に積層された積層誘電体素子本体と、その内部電極層をその積層誘電体素子本体の両端部で交互に接続する一対の外部電極とを有する積層型セラミックコンデンサにおいて、(i)積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面の残留応力であってその電界方向の残留応力がX線回折測定により算出される応力値で50MPa以上の引張応力であること、(ii)積層誘電体素子本体内部における電界方向に平行な面の残留応力であって前記両端部に延びる方向の残留応力がX線回折測定により算出される応力値で50MPa以上の圧縮応力であること、(iii)電界方向に直交する積層誘電体素子本体表面の残留応力であって前記両端部に延びる方向の残留応力がX線回折測定により算出される応力値で100MPa以上の圧縮応力であることにより、上記課題を解決した。

特願 2 0 0 3 - 3 9 1 6 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 6 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 6 月 2 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

氏 名

T D K 株式会社